

Patent
Attorney's Docket No. 030681-535

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)
Chung-kun CHO et al.) Group Art Unit: Unassigned
Application No.: Unassigned) Examiner: Unassigned
Filed: July 21, 2003) Confirmation No.: Unassigned
For: SEPARATOR HAVING INORGANIC)
PROTECTIVE FILM AND LITHIUM)
BATTERY USING THE SAME)
)
)

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

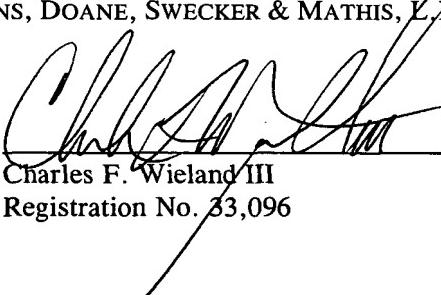
Korean Patent Application No. 10-2002-0067680

Filed: November 2, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

By: 
Charles F. Wieland III
Registration No. 33,096

Date: July 21, 2003

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

**KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial Property
Office.

Application Number: Patent Application No. 2002-67680

Date of Application: 2 November 2002

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

11 January 2003

COMMISSIONER

1020020067680

2003/1/13

[Document Name] Patent Application
[Application Type] Patent
[Receiver] Commissioner
[Reference No.] 0004
[Filing Date] 2002.11.02
[IPC] H01M
[Title] Seperator having inorganic protective film and lithium battery using the same
[[Applicant]]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.
[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]
[Name] Young-pil Lee
[Attorney's code] 9-1998-000334-6
[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]
[Name] Hae-young Lee
[Attorney's code] 9-1999-000227-4
[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]
[Name] CHO, Chung Kun
[I.D. No.] 681028-1052219
[Zip Code] 441-340
[Address] 101-1003 LG Kolon Apt., Guun-dong
Gwonseon-gu, Suwon-city, Kyungki-do
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]
[Name] LEE, Jong Ki
[I.D. No.] 660510-1019732
[Zip Code] 138-160
[Address] 1-503 Garak Daerim Apt., 70-19 Garak-dong

1020020067680

2003/1/13

[Nationality]

Songpa-gu, Seoul
Republic of Korea

[Inventor]

[Name]
[I.D. No.]
[Zip Code]
[Address]
[Nationality]

LEE, Jea Woan
700920-1357214
449-902
428-5 Gongse-ri, Kiheung-eub, Yongin-city, Kyungki-do
Republic of Korea

[Inventor]

[Name]
[I.D. No.]
[Zip Code]
[Address]
[Nationality]

LEE, Sang Mock
630124-1683412
442-470
439-804 Samsung Apt., Youngtong-dong, Paldal-gu
Suwon-city, Kyungki-do
Republic of Korea

[Request for Examination]

Requested

[Application Order]

We respectively submit an application according to Art. 42 of
the Patent Law and request and examination according to Art. 60 of
the Patent Law, as Above.

Attorney
Attorney

Young-pil Lee
Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]

20 Sheet(s) 29,000 won

[Additional page]

1 Sheet(s) 1,000 won

[Priority claiming fee]

0 Case(s) 0 won

[Examination fee]

16 Claim(s) 621,000 won

[Total]

651,000 Won

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)_1 copy



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2002-0067680
Application Number PATENT-2002-0067680

출 원 년 월 일 : 2002년 11월 02일
Date of Application NOV 02, 2002

출 원 인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.

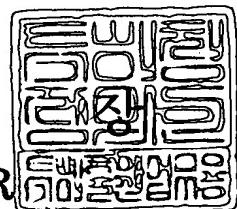


2003 년 01 월 11 일

51

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0004
【제출일자】	2002.11.02
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	무기 보호막을 갖는 세퍼레이터 및 이를 채용한 리튬 전지
【발명의 영문명칭】	Seperator having inorganic protective film and lithium battery using the same
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조종근
【성명의 영문표기】	CHO, Chung Kun
【주민등록번호】	681028-1052219
【우편번호】	441-340
【주소】	경기도 수원시 권선구 구운동 엘디코오롱 아파트 101동 1003호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이종기
【성명의 영문표기】	LEE, Jong Ki
【주민등록번호】	660510-1019732
【우편번호】	138-160

1020020067680

출력 일자: 2003/1/13

【주소】 서울특별시 송파구 가락동 70-19호 가락대림아파트 1동
503호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이제완

【성명의 영문표기】 LEE, Jea Woan

【주민등록번호】 700920-1357214

【우편번호】 449-902

【주소】 경기도 용인시 기흥읍 공세리 428-5

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이상목

【성명의 영문표기】 LEE, Sang Mock

【주민등록번호】 630124-1683412

【우편번호】 442-470

【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 삼성아파트 439동804호

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정
에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
이영필 (인) 대리인
이해영 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 1 면 1,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 16 항 621,000 원

【합계】 651,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통



1020020067680

출력 일자: 2003/1/13

【요약서】

【요약】

본 발명은 무기보호막을 갖는 세퍼레이타 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전지 내의 자기 방전 및 내부 단락이 감소된 세퍼레이타 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

무기 보호막을 갖는 세퍼레이터 및 이를 채용한 리튬 전지 {Seperator having inorganic protective film and lithium battery using the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 일 구현예로서 기재상에 형성된 캐소드 활물질과 다공성 세파레이터 사이에 형성된 무기 보호막을 포함하는 전해질의 단면을 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예로서 다공성 세파레이터와 무기 보호막을 포함하는 전해질의 단면을 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예로서 기재상에 형성된 애노드 활물질과 다공성 세파레이터 사이에 형성된 무기 보호막을 포함하는 전해질의 단면을 나타내는 도면이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예에서 제조한 셀에 대한 방전곡선을 나타낸다.

도 5는 실시예 2에서 제조한 셀에 대한 방전곡선을 나타낸다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> 본 발명은 무기보호막을 갖는 세퍼레이터 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전지 내의 자기 방전 및 내부 단락이 감소된 세퍼레이터 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것이다.

- <7> 비디오 카메라, 휴대용 전화, 노트북 PC 등의 휴대용 전자기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동용 전원으로서 사용되는 전지에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 충전가능한 리튬 전지는 기존의 납 축전지, 니켈-카드뮴전지, 니켈수소전지, 니켈아연전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 급속 충전이 가능하기 때문에 가장 주목받고 있는 전지 중 하나로 연구개발이 활발히 진행되고 있다.
- <8> 전지에서 전기 화학 셀을 구성하는 기본적인 요소로서 크게 캐소드, 애노드 및 전해질로 나눌 수 있다. 방전시 애노드에서는 산화반응이, 캐소드에서는 환원 반응이 일어나며, 이와 같은 산화 환원시 발생하는 이온은 전해질을 통해 이동하게 된다. 전해질은 캐소드와 애노드의 전기적 접촉을 차단하여 전자가 직접 애노드에서 캐소드으로, 또는 캐소드에서 애노드으로 이동하는 것을 막는 역할을 한다. 통상적으로 많이 사용되는 전해질은 다공성 세파레이타, 전해액, 염으로 구성되며, 특히 리튬전지에서는 상기 염으로서 리튬염을 사용한다.
- <9> 이들 중 셀에 사용되는 다공성 세파레이터는 전해액에 화학적으로 안정하고 전기화학적 분해가 발생하지 않는 것이 좋으며, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계, 유리섬유 필터 페이퍼, 또는 세라믹 물질 등이 사용되고 있다. 특히 원통형 전지와 같이 세파레이터가 원형으로 감기는 경우에는 충분한 유연성을 지녀야 하며, 고에너지 밀도를 요구하는 추세에 따라 두께가 얇으면서도 강인한 특성을 보유해야 한다.
- <10> 또한 캐소드 활물질이 전해액에 쉽게 용해되어 이동이 용이한 경우에 있어서는 전해질의 기본적 특성 외에 캐소드 활물질의 차단 기능이 요구된다. 특히 리튬 설퍼전지는 캐소드 활물질로 사용되는 설퍼가 충방전중에 전해액에 쉽게 용해되는 리튬 폴리설파이



1020020067680

출력 일자: 2003/1/13

드를 형성한다. 상기 리튬 폴리설파이드는 애노드인 리튬메탈쪽으로 이동하여 반응하므로 부반응물질을 형성시키고, 셀 저장 특성을 저하시킨다. 즉 자기방전에 의한 문제가 매우 심각하게 나타난다.

<11> 이러한 경우에 있어서 리튬 폴리설파이드의 이동을 차단함으로써 자기방전에 의한 용량 감소를 현저히 줄일 수 있으며, 이를 위해 세파레이터 표면에 폴리(에틸렌 옥사이드), 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로에탄), 폴리(아크릴로니트릴), 폴리(아크릴로에탄) 등의 고분자를 코팅하면 용해된 캐소드 활물질의 이동을 어느 정도 자연시킬 수 있다. 그러나 사용된 고분자의 스웰링 현상으로 인해 활물질 차단에는 한계가 있다. 스웰링 현상이 일어나지 않는 고분자를 사용할 수도 있으나, 이와 같은 경우에는 이온이 통과할 수 없어 전지 성능이 제대로 구현되기 곤란하다는 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 캐소드 활물질의 이동을 억제하여 자기방전을 감소시키도록 무기 보호막을 갖는 세파레이터를 채용하는 리튬전지를 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<13> 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

<14> 캐소드;

<15> 애노드; 및

- <16> 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함하는 리튬 전지에 있어서
- <17> 상기 세퍼레이터의 적어도 일면상에 무기 보호막이 형성되어 있는 리튬 전지를 제공한다.
- <18> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 보호막으로서는 리튬이온 전도성을 갖는 단일 이온 컨덕팅 글래스(single ion conducting glass)를 사용할 수 있다.
- <19> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 보호막으로서는 리튬 니트라이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미네이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포러스 옥시니트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 게르마노설파이드, 리튬 란타늄 옥사이드, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미노설파이드, 리튬 포스포설파이드 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <20> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 보호막으로서는 리튬 니트라이드, 리튬 카보네이트, 또는 리튬 옥사이드를 사용할 수 있다.
- <21> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 보호막의 두께로서는 0.01 내지 $5\mu\text{m}$ 를 사용할 수 있다.
- <22> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 보호막의 두께로서는 0.1 내지 $1\mu\text{m}$ 를 사용할 수 있다.
- <23> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 보호막은 가스 반응법, 열 증착법, 스퍼터링법, 화학 기상 증착법, 플라즈마 처리 화학 기상 증착법, 레이저 처리 화학 기상 증

착법, 이온 플레이팅법, 캐소드 아크 처리법, 제트 기상 증착법, 또는 레이저 절삭법에 의해 형성될 수 있다.

<24> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 보호막은 가스 반응법, 열 증착법, 또는 스퍼터링법에 의해서 형성될 수 있다.

<25> 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 세퍼레이터는 폴리에틸렌 세퍼레이타, 폴리프로필렌 세퍼레이타, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이타, 폴리에틸렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이타, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이타, 유리 섬유 필터 페이퍼, 또는 세라믹물질을 사용할 수 있다.

<26> 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

<27> 본 발명은 리튬 전지용 세퍼레이터에 관한 것으로서, 세퍼레이터의 표면에 무기 보호막을 형성함으로써 세퍼레이터/무기막 구조를 형성하여 캐소드 활물질의 이동을 억제하기 위한 것이다. 이와 같은 세퍼레이터/무기막 구조에 의해 캐소드 활물질 이동을 차단하게 되면 전지의 자기 방전 및 용량감소가 억제된다.

<28> 전지에서 사용되는 세퍼레이터는 전자가 직접 캐소드에서 애노드으로 또는 애노드에서 캐소드로 흐르는 것을 차단하고, 이온이 움직일 수 있도록 공간을 제공한다. 흔히 세퍼레이터는 기공을 많이 가진 구조를 지니고 있고, 기공마다 액상의 전해액이 함습되어 있어 이온이 전해액을 통해 쉽게 이동할 수 있도록 한다. 이러한 다공성 세퍼레이터는 캐소드활물질이 전해액에 녹을 경우, 캐소드활물질의 이동을 차단할 수 없게 되고 그 결과 애노드와 반응하여 전지의 용량감소를 일으키게 된다.

<29> 본 발명의 무기 보호막은 세퍼레이터의 적어도 일면 상에 형성되어 캐소드 활물질의 이동을 차단하여 전지의 자기방전 및 용량감소를 억제하는 역할을 수행한다. 이와 같은 무기 보호막은 세퍼레이터의 양면 또는 일면 상에 형성될 수 있으며, 일면 상에만 형성되는 경우 도 1과 같이 캐소드와 세퍼레이터 사이, 또는 도 3과 같이 애노드와 세퍼레이터 사이 어느쪽이나 제한 없이 위치할 수 있다.

<30> 상기 세퍼레이터/무기보호막 구조에서 세퍼레이터는 무기보호막에 유연성과 강인성을 부여해준다. 즉 무기 보호막 자체로는 매우 취약하여 취급시 쉽게 부서지거나 손상되기 쉬우나, 세퍼레이터가 존재할 경우에는 이러한 특성이 매우 향상된다. 세퍼레이터와 무기 보호막과의 접착성도 매우 우수한데, 이는 세퍼레이터의 기공과 무기 보호막의 기계적 맞물림(mechanical interlocking)현상에 기인한다.

<31> 이와 같은 무기 보호막은 종래 사용되어 온 고분자와 달리 전해액에 의한 스웰링 현상이 거의 발생되지 않으면서도, 캐소드활물질을 차단하고 리튬이온만을 통과시키는 단일 이온 컨덕터로서의 역할을 수행하게 된다. 또한 전해액에도 안정하다는 장점을 갖게 된다.

<32> 따라서 무기 보호막으로서는 상기와 같은 여러 측면을 고려하여 선택하며, 본 발명의 무기 보호막으로서는 리튬이온 전도성이 우수한 리튬 니트라이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미네이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포러스 옥시니트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 게르마노설파이드, 리튬 란타늄 옥사이드, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미노설파이드, 리튬 포스포설파이드 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 이들 중 리튬 니트라이드, 리튬 카보네이트, 또는 리튬 옥사이드를 바람직하게 사용할 수 있다. 특히 리튬 니트라이드(Li

$3N$)의 경우 이온전도도가 10^{-3} S/cm 으로 매우 높아 비교적 후막 처리가 가능하기 때문에 편홀생성을 억제할 수 있다는 점에서 더욱 바람직하다.

<33> 이와 같은 무기 보호막은 세퍼레이터 상에 0.01 내지 $5\mu\text{m}$ 의 두께로 형성될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 $1\mu\text{m}$ 의 두께로 형성될 수 있다. 상기 무기 보호막의 두께가 $0.01\mu\text{m}$ 미만이면 편홀 발생에 의하여 온전한 표면 코팅이 이루어지기 어렵고, 두께가 $5\mu\text{m}$ 를 초과하면 내부저항이 커지고 에너지 밀도가 저하되는 경향이 있으며, 점점 취약해 지므로 권취(winding)시 깨지기 쉬으므로 바람직하지 않다.

<34> 상기 본 발명의 무기 보호막은 상술한 바와 같은 리튬 이온 전도성이 높은 물질들을 가스 반응법, 열 증착법, 스퍼터링법, 화학 기상 증착법, 플라즈마 처리 화학 기상 증착법, 레이저 처리 화학 기상 증착법, 이온 플레이팅법, 캐소드 아크 처리법, 제트 기상 증착법, 또는 레이저 절삭법에 의해 세퍼레이터 상에 형성할 수 있으며, 특히 가스 반응법, 열 증착법, 또는 스퍼터링법에 의해서 형성하는 것이 바람직하다.

<35> 세퍼레이터 상에 무기 보호막을 형성하는 다른 방법으로서는,

<36> 1) 리튬 메탈 층을 세퍼레이터 상에 증착하는 단계; 및

<37> 2) 상기 리튬 금속이 증착된 세퍼레이터를 N_2 , SO_2 , CO_2 , 또는 O_2 와 접촉시켜 무기 보호막을 형성하는 단계를 예로 들 수 있다.

<38> 이와 같은 2단계 공정을 사용하면 열에 의한 세퍼레이터의 손상을 억제할 수 있는 장점이 있다.

<39> 상기 2단계 공정으로 이루어지는 제조방법을 예를 들어 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

<40> 우선 리튬메탈을 세파레이터 상에 증착하여 얻어진 세파레이터/증착리튬을 질소가스에 노출시켜, 가스반응에 의해 Li_3N 이 형성되도록 한다. Li_3N 의 형성속도는 질소가스 압력에 의해 달라지며, 압력이 증가할수록 형성속도는 증가한다. 따라서 질소 압력이 높을수록 형성속도면에서 유리하다.

<41> 본 발명에서 사용되는 세파레이터는 통상적으로 사용되는 것이라면 아무 제한 없이 사용할 수 있으나, 본 발명의 일 실시예에 따르면 폴리에틸렌 세파레이타, 폴리프로필렌 세파레이타, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세파레이타, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세파레이타, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세파레이타, 유리섬유 필터 페이퍼, 또는 세라믹물질을 사용할 수 있다.

<42> 상술한 바와 같은 본 발명의 무기보호막을 갖는 세파레이타는 모든 통상적인 리튬전지에 적용가능하다. 여기에서 리튬 전지는 리튬 1차 전지, 리튬 2차 전지, 리튬 고분자 전지 및 리튬 설퍼 전지를 모두 통칭한다. 그 형태에 있어서도 원통형 및 각형 등이 모두 가능하다.

<43> 이하 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지를 제조하는 과정을 살펴보면 다음과 같다.

<44> 먼저 리튬 전지 제조시 사용되는 통상적인 방법에 따라 캐소드와 애노드를 각각 제조한다. 이 때 캐소드는 리튬복합산화물, 단체황, $\text{Li}_2\text{S}_n(n \geq 1)$ 이 용해된 캐솔라이트, 유기황 및 $(\text{C}_2\text{S}_x)_y$ (x 는 2.5-20, $y \geq 2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하고, 상기 애노드는 리튬 금속 전극, 리튬 금속 합금 전극 또는 리튬 비활성 황의 복합전극인 것이 바람직하다.

<45> 그 후, 상기 캐소드와 애노드 사이에 본 발명의 무기보호막을 갖는 세퍼레이터를 삽입하고 이를 와인딩(winding)하거나 스택킹(stacking)하여 전극 구조체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 넣어 전지를 조립한다.

<46> 이후 전극 구조체가 수납된 전지 케이스내에, 리튬염과 유기용매를 포함하는 전해액을 주입함으로써 리튬 전지가 완성된다.

<47> 상기 전해액에 있어서, 리튬염은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 구체적인 예로서, 과염소산 리튬(LiClO_4), 사불화붕산리튬(LiBF_4), 육불화인산 리튬(LiPF_6), 삼불화메탄술폰산 리튬(LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술포닐아미드($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용한다. 그리고 리튬염의 농도는 0.5 내지 2.0M인 것이 바람직하다. 만약 리튬염의 농도가 0.5M 미만이거나, 2.0M을 초과하면 충분한 이온 전도도를 나타내지 못하므로 바람직하지 않다.

<48> 상기 전해액을 구성하는 유기용매로서는 폴리글라임계 화합물, 옥소란계 화합물, 카보네이트계 화합물, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄, 및 디에톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 용매를 사용할 수 있다.

<49> 상기 폴리글라임계 화합물로서는 디에틸렌글리콜 디메틸에테르($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$), 디에틸렌글리콜 디에틸에테르($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르($\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$) 및 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르($\text{C}_2\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

<50> 상기 디옥소란계 화합물로서는 1,3-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 및 4-에틸-1,3-디옥소란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

<51> 상기 카보네이트계 화합물로서는 메틸렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸카보네이트, γ -부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<52> 바람직한 유기용매의 예로서는 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 프로필렌 카보네이트(PC)의 혼합물; 디글라임(DGM)(일명, "디에틸렌글리콜 디메틸에테르"라고 함), 디메톡시에탄(DME) 및 1,3-디옥소란(DOX)의 혼합물; 등을 들 수 있다.

<53> 이하, 본 발명의 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

<54> - 캐소드의 제조

<55> 아세토니트릴용액에 67.5중량% 단량체 황, 케친블랙(ketjenblack) 11.4중량%, 폴리(에틸렌옥사이드) 21.1중량%를 혼합한 후 균일한 상태가 될 때까지 혼합하였다. 얻어진 슬러리를 카본 도포된 알루미늄 집전체 상에 캐스팅한 후 아세토니트릴을 건조시키고 압연하였다. 이때 단위면적당 에너지 밀도는 1.1 mAh/cm^2 이 되게 하여 캐소드를 제조하였다.

<56> - 애노드의 제조

<57> 애노드로는 20 μm 의 리튬을 구리 호일에 증착하여 사용하였다.

<58> - 전해액의 제조

<59> 전해액에 사용되는 유기용매는 메톡시에탄/디글라임/디옥소란=4/4/2(부피%)인 것을 사용하였으며, 리튬염으로서는 1.15M LiCF₃SO₃를 사용하였다.

<60> 실시 예 1

<61> 25 μm 두께의 폴리프로필렌 세퍼레이터를 40°C의 진공오븐에서 1일 이상 건조하여 사용하였다. 리튬메탈을 몰리브덴 보트에 넣고 10⁻⁶ torr까지 감압하여 열증착하였다. 두께조절은 두께 모니터(thickness monitor)를 사용하였고, 증착두께는 5000Å으로 하였다. 리튬메탈 증착이 완료된 후 질소를 압력이 10Torr가 될 때까지 챔버 내로 주입하였다. 질소 주입 직후부터 두께 모니터상의 무게가 증가하기 시작하는 데, 이는 질소와 리튬이 반응하여 리튬 니트라이드(Li₃N)가 형성되었음을 의미한다. 두께 모니터 상에서 더 이상의 무게증가가 관찰되지 않는 시점에서, 1분 정도 추가로 더 반응시킨 후 세퍼레이터/리튬 니트라이드를 챔버에서 꺼내서 표면을 육안 관찰하면 붉은색의 리튬 니트라이드가 균일하게 형성되어 있음을 확인 할 수 있었다. 미리 제조한 캐소드, 애노드 및 전해액과 상기 세퍼레이터/Li₃N을 전해질로 사용하여 셀을 제조하였다.

<62> 실시 예 2

<63> 직경 4인치 Li₃PO₄를 타겟으로 하여 질소 분위기, 5 mTorr, 200 W RF Power 하에서 2시간 동안 25 μm 두께의 폴리프로필렌 세퍼레이터위에 증착하여, 2000Å 두께의 리튬 포

스포러스 옥시-니트라이드(LiPON)을 형성하였다. 이렇게 형성된 세퍼레이터/LiPON을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 셀을 제조하였다.

<64> 비교예

<65> 세퍼레이터/리튬니트라이드 대신에 폴리프로필렌 세퍼레이터를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 셀을 제조하였다.

<66> 실험예: 자기 방전 억제 효과

<67> 상기 실시예 1과 2 및 비교예에서 제조한 셀을 사용하여 자기방전억제효과를 관찰하였다. 셀의 충방전 조건은, 충전은 0.2C, 용량의 120%까지 하였으며, 방전은 0.1C로 하여 1.5V까지 하였다.

<68> 실시예 1의 경우 셀 제조 후 OCV(open circuit voltage)를 측정한 결과 3.17V였다. 2회 충방전 한 다음 일주일간 상온에 방치한 후 방전하여 자기방전정도를 조사하였다. 즉 일주일간 상온방치한 후 방전하여 용량감소를 관찰하였다. 용량의 20%가 감소하였다.

<69> 상기 실시예 2의 경우 셀 용량은 일주일 방치전 용량 대비 약 24% 정도 감소하였다

<70> 비교예의 경우, 용량감소는 50%였다.

<71> 도 4는 실시예 1과 비교예에서의 셀 방전곡선을 나타낸 것이다. A1과 A2는 비교예에서의 셀이고, B1과 B2는 실시예 1의 셀이다. A1, B1은 일주일 방치 전 셀의 방전곡선이고, A2, B2는 일주일 방치 후 셀의 방전곡선이다. 세퍼레이터/리튬니트라이드를 사용한 셀의 방전압은 일반적인 세퍼레이터를 사용한 셀과 비교시 크게 다를 바 없으며, 이는 리튬니트라이드에 의한 내부저항이 극히 미미함을 나타낸다.

<72> 도 5는 실시예 2에서 방치전(C1)과 방치후(C2)의 셀 방전 곡선을 나타낸 것이다.

방전압은 세퍼레이터만을 사용한 셀과 비교시 소폭 감소하였다.

【발명의 효과】

<73> 본 발명은 세퍼레이터의 표면에 무기 보호막을 형성함으로써 세퍼레이터/무기막 구조를 형성하여 캐소드 활물질의 이동을 억제하기 위한 것으로, 이와 같은 세퍼레이터/무기막 구조에 의해 캐소드 활물질 이동을 차단하게 되면 전지의 자기 방전 및 용량감소가 억제되어 리튬 전지에 보다 효율적으로 적용할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

캐소드; 애노드; 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함하는 리튬 전지에 있어서,

상기 세퍼레이터의 적어도 일면상에 무기 보호막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 무기보호막이 리튬이온 전도성을 갖는 단일 이온 컨덕팅 글래스인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 무기 보호막이 리튬 니트라이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미네이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포러스 옥시니트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 게르마노설파이드, 리튬 란타늄 옥사이드, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미노설파이드, 리튬 포스포설파이드 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 무기 보호막이 리튬 니트라이드, 리튬 포스페이트, 또는 리튬 포스포러스 옥시니트라이드인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 무기 보호막의 두께가 0.01 내지 5 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 무기 보호막의 두께가 0.1 내지 1 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 무기 보호막이 가스 반응법, 열 증착법, 스퍼터링법, 화학 기상 증착법, 플라즈마 처리 화학 기상 증착법, 레이저 처리 화학 기상 증착법, 이온 플레이팅법, 캐소드 아크 처리법, 제트 기상 증착법, 또는 레이저 절삭법에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 무기 보호막이 가스 반응법, 열 증착법, 또는 스퍼터링법에 의해서 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 세퍼레이터가 폴리에틸렌 세퍼레이타, 폴리프로필렌 세퍼레이타, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이타, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이타, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이타, 유리 섬유 필터 페이퍼, 또는 세라믹물질인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

【청구항 10】

세퍼레이타 상에 리튬금속을 증착하는 단계; 및

상기 리튬 금속이 증착된 세퍼레이타를 N₂, SO₂, CO₂, 또는 O₂와 접촉시켜 무기보호막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 세파레이터의 무기보호막 형성방법.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 무기보호막이 리튬이온 전도성을 갖는 단일 이온 컨덕팅 글래스인 것을 특징으로 하는 형성방법.

【청구항 12】

제10항에 있어서, 상기 무기보호막이 리튬 니트라이드, 리튬 실리케이트, 리튬 보레이트, 리튬 알루미네이트, 리튬 포스페이트, 리튬 포스포러스 옥시니트라이드, 리튬 실리코설파이드, 리튬 게르마노설파이드, 리튬 란타늄 옥사이드, 리튬 티타늄 옥사이드, 리튬 보로설파이드, 리튬 알루미노설파이드, 리튬 포스포설파이드 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 형성방법.

【청구항 13】

제10항에 있어서, 상기 무기보호막이 리튬 니트라이드, 리튬 포스페이트, 또는 리튬 포스포러스 옥시니트라이드인 것을 특징으로 하는 형성방법.

【청구항 14】

제10항에 있어서, 상기 무기보호막의 두께가 0.01 내지 5μm인 것을 특징으로 하는 형성방법.

【청구항 15】

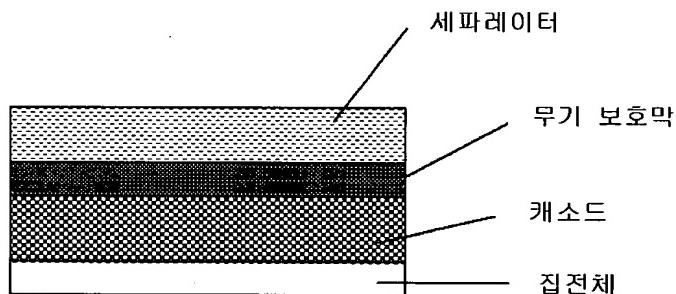
제10항에 있어서, 상기 무기보호막의 두께가 0.1 내지 $1\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 형성방법.

【청구항 16】

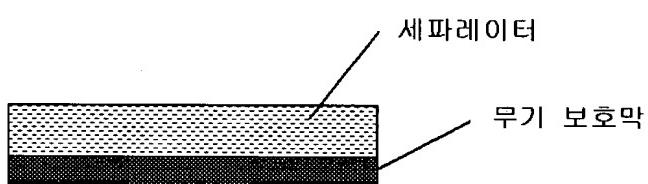
제10항에 있어서, 상기 세퍼레이터가 폴리에틸렌 세퍼레이타, 폴리프로필렌 세퍼레이타, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이타, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이타, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이타, 유리 섬유 필터 페이퍼, 또는 세라믹물질인 것을 특징으로 하는 형성방법.

【도면】

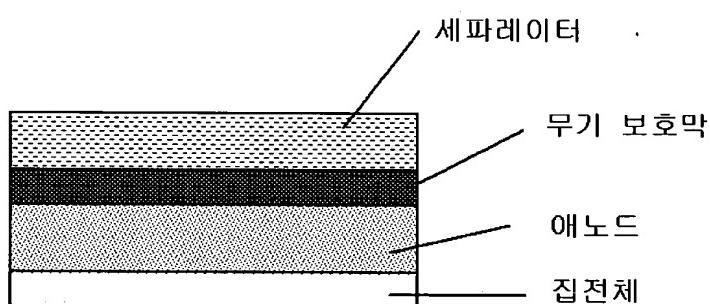
【도 1】



【도 2】



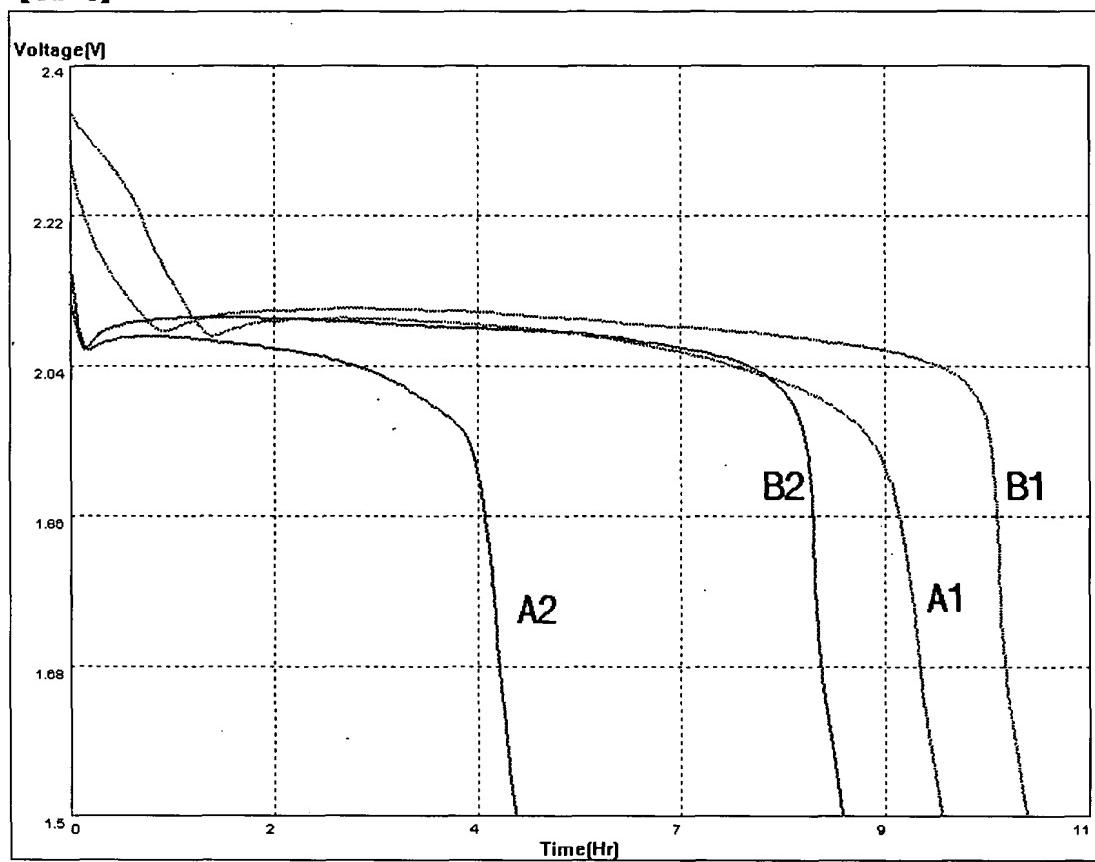
【도 3】



1020020067680

출력 일자: 2003/1/13

【도 4】



1020020067680

출력 일자: 2003/1/13

【도 5】

